

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАКСИМАЛЬНО ВОЗМОЖНОГО ПЕРИОДА НАРАЩИВАНИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО МЕДНОГО ОСАДКА МЕЖДУ СЪЕМАМИ ЕГО С КАТОДА

Е.Е. Соколовская, И.Б. Мурашова

*ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Екатеринбург*

ВВЕДЕНИЕ

В производстве электролитического медного порошка, проводимого при начальной плотности тока 3200 А/м^2 (в расчете на геометрическую площадь катодов), период между съемами составляет для большинства марок порошка два часа. За это время кристаллизуется достаточно толстый слой осадка, развивается его поверхность и снижается катодное перенапряжение. При слишком длительном осаждении условия кристаллизации изменяются настолько, что на поверхности образуется плотный слой сросшихся массивных дендритов – «корка или заковывание». Такой осадок с трудом поддается съему, засоряет транспортные коммуникации при его обработке, плохо размалывается. Для определения максимально возможной продолжительности осаждения меди между съемами необходимо грамотное определение границы допустимого перенапряжения $\eta_{\text{гран}}$, достижение которого приводит к образованию сплошного плотного слоя (рис.1а). Начиная с этого перенапряжения, дальнейшее осаждение металла на внешней поверхности осадка будет проходить при коэффициенте истощения, равном или меньшем единицы, что и объясняет переход к плотной структуре осадка.

Согласно рис. 1а, который получен в лабораторных условиях, процесс кристаллизации следует прерывать для стряхивания осадка по достижении катодным перенапряжением величины около -575 мВ. Снижение перенапряжения при электролизе сопровождается скачками разной частоты и амплитуды (рис.1б). Природа таких колебаний различна, но основная причина состоит в непрерывном

образовании пузырьков водорода, отделяющихся от катода и быстро поднимающихся вверх.

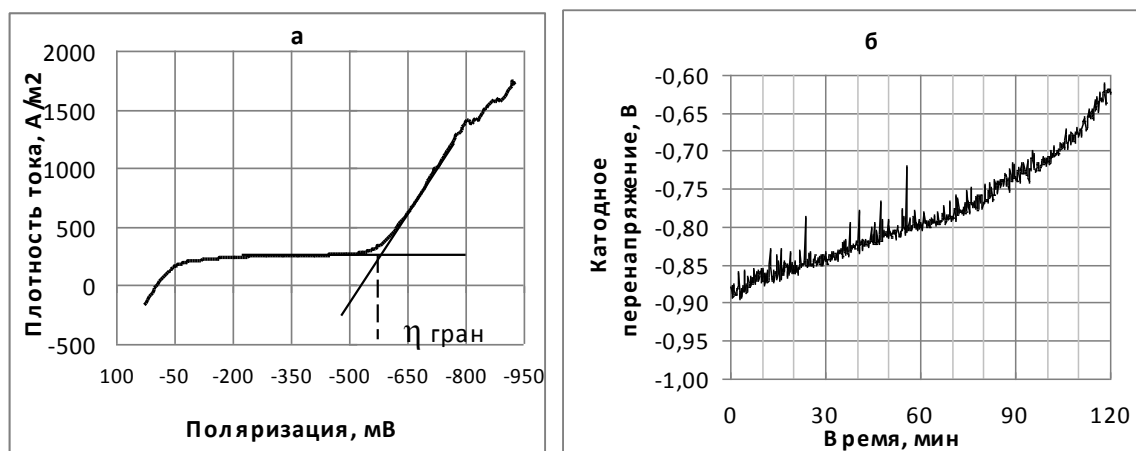


Рис. 1. Поляризационная кривая восстановления меди (а) и хронопотенциограмма (б) при получении порошка марки ПМС-1 в промышленном электролизере [2] при 50 °С

Такая принудительная конвекция уменьшает толщину диффузионного слоя и снимает диффузионное перенапряжение, восстанавливающееся между подъемами очередных пузырьков вдоль катодного стержня. Задача определения оптимального времени непрерывного осаждения рыхлого осадка состоит в отыскании такого перенапряжения, при котором выделение водорода практически кончается, хотя остальные виды колебаний еще могут оставаться.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Пока выделяется водород, на катоде протекают две реакции, одна из которых контролируется замедленной диффузией (восстановление ионов металла), а другая – замедленным переносом заряда через границу раздела фаз (выделение водорода). Тогда переход к единственной реакции – выделению металла на площадке предельного тока – проявится при смене контроля суммарного процесса. При снижении эффективной плотности тока на фронте роста и переходе к предельным условиям выделения металла контроль катодного процесса становится чисто диффузионным. Показателем такого перехода может служить зависимость тока, протекающего через границу фаз в потенциостатических условиях, от времени. Известно, что при любом контроле

электродного процесса и задании постоянного перенапряжения ток снижается во времени, причем в зависимости от контроля процесса наблюдается понижающееся линейное соотношение $I=f(\sqrt{t})$ в случае активационного контроля, либо восходящая прямая в координатах $I, 1/\sqrt{t}$ при диффузионных ограничениях процесса.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электрокристаллизацию дендритного медного осадка наблюдали в лабораторных условиях на стержневом медном электроде из электролита, соответствующего получению порошка марки ПМС-1. Питание ячейки и запись во времени электрических сигналов осуществляли с помощью потенциостата ИРС, видеонаблюдение и видеозапись осуществляли с помощью видеокамеры Sony DCR-SR 200E. Электролиз проводили в потенциостатических условиях при серии разных катодных перенапряжений от -900 до -250 мВ с интервалом 50 мВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Регистрируемый ток изменялся во времени по-разному в зависимости от величины заданного перенапряжения (рис.2). Максимально высокое перенапряжение соответствовало включению начальной плотности тока. Заданное перенапряжение снижали в опытах с шагом 50 мВ. Полученные данные свидетельствуют о том, что чисто активационный механизм катодного процесса (линейное снижение тока в координатах I, \sqrt{t}) не наблюдается ни в одном из опытов. Это естественно. При больших заданных перенапряжениях превалирующей реакцией, особенно в начальном периоде, является восстановление ионов водорода, протекающее при активационном контроле. Металл в этих условиях восстанавливается при жестких диффузионных ограничениях и образует на поверхности электрода развитый дендритный осадок, увеличение площади которого приводит к росту тока вместо его падения пропорционально \sqrt{t} .

Активное выделение водорода совместно с медью возможно только при больших катодных перенапряжениях, поскольку перенапряжение водорода на меди относительно велико. Постоянная a в уравнении Тафеля составляет 0,8 В.

При снижении заданного перенапряжения вклад тока водорода уменьшается, рост его во времени становится все менее заметен (токи при перенапряжениях -0,6 и -0,55 В). Меняется и характер кривых ток-время (рис.2 б) при задании перенапряжения ниже -0,6 В. Включение постоянного перенапряжения после примерно 2х-секундной паузы вблизи равновесных условий приводит к резкому всплеску катодного тока, после чего следует его снижение. Переход к единственной реакции на фронте роста хорошо выявляется при построении зависимостей, отвечающих чисто диффузионному контролю процесса (рис. 3в, 3г).

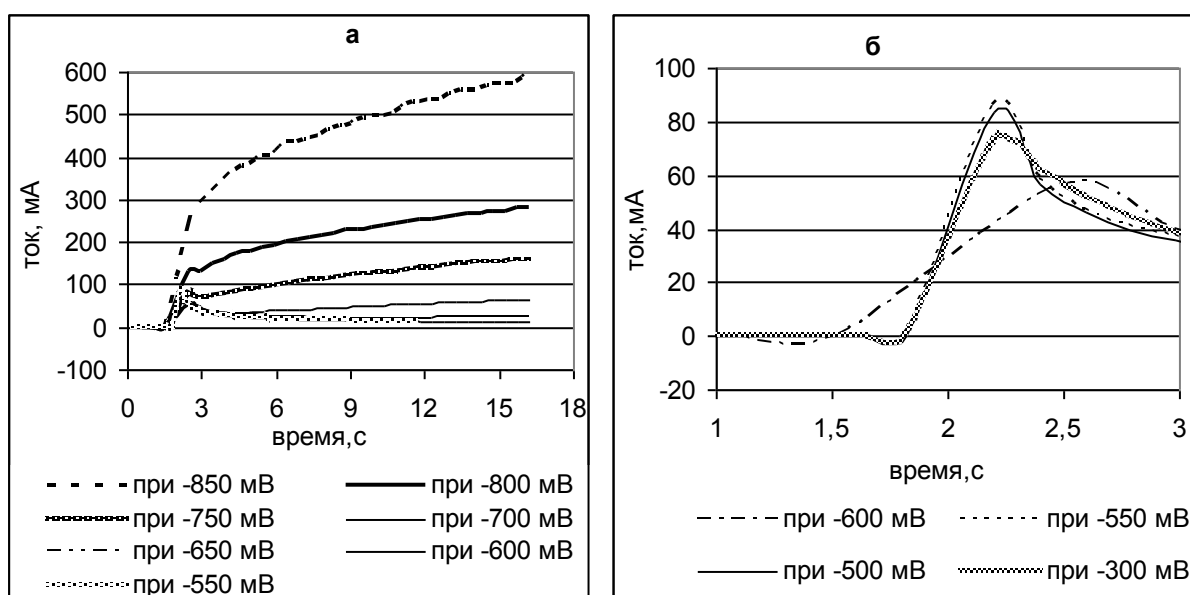


Рис. 2 Изменение во времени тока при заданных перенапряжениях, В от -0,85 до -0,55 (а) и от -0,60 до -0,3 (б)

Зависимости тока от параметра $1/\sqrt{t}$ строили для всех значений заданных перенапряжений от -0,6 В и ниже, уменьшая его на 50 мВ и анализируя кривые спада тока после достижения максимума. Видно, что при этих перенапряжениях зависимости хорошо описываются прямыми в координатах $I, 1/\sqrt{t}$. Прямые практически параллельны друг другу, их параметры при изученных перенапряжениях представлены в таблице 1. Снижение заданного перенапряжения приводит к росту тангенса наклона прямой и уменьшает значение свободного члена.

Границу перехода к предельным условиям на фронте роста осадка, не осложненным совместным выделением водорода, хорошо видно при сопоставлении зависимостей $I(1/\sqrt{t})$ в области перенапряжений от -0,85 до -0,55 В (рис.3а).

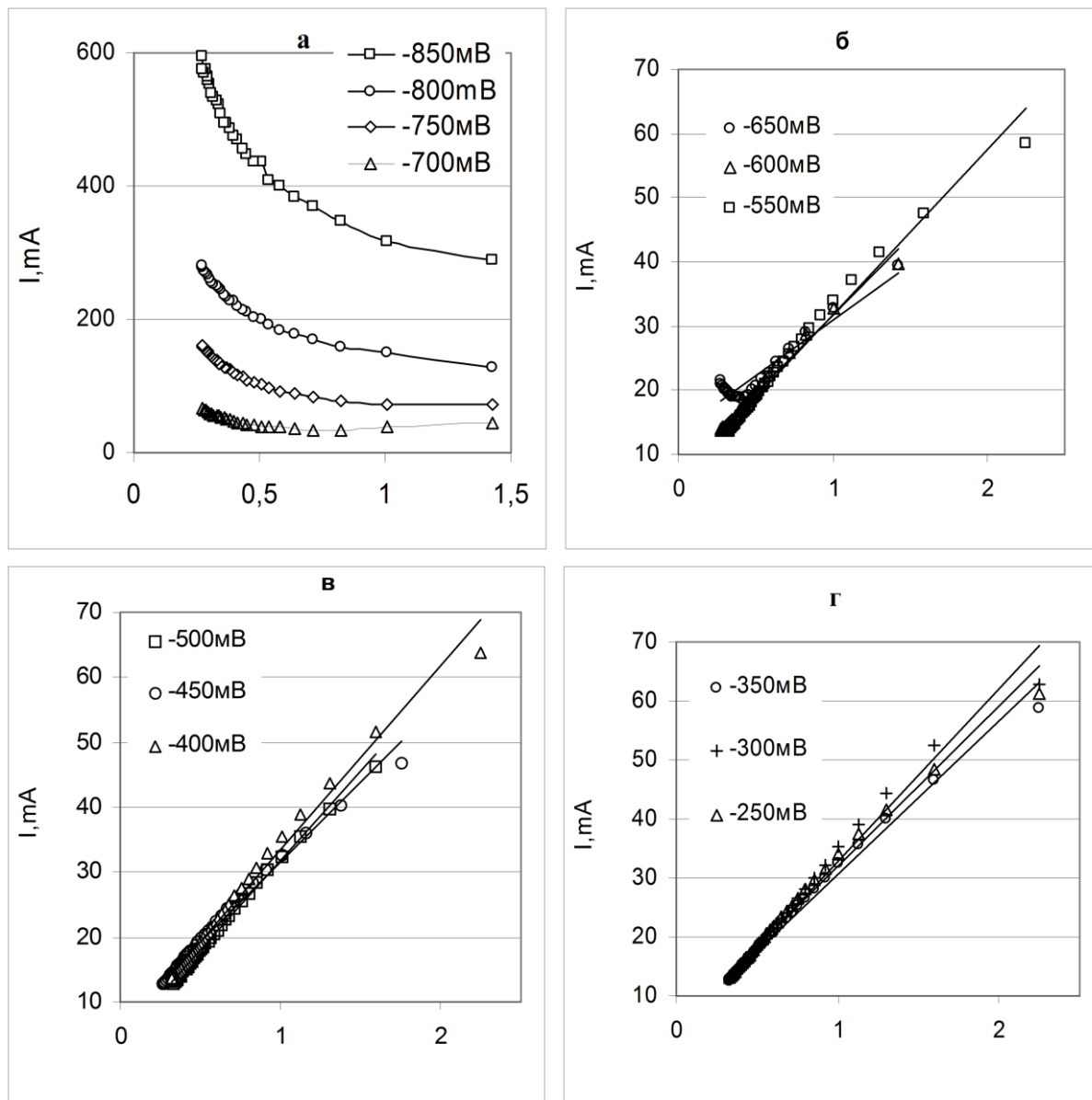


Рис.3 Смена природы катодного перенапряжения кристаллизации осадка для порошка ПМС-1 с активационной (а) на смешанную (б) и диффузионную (в, г)

Только при снижении перенапряжения до -0,6 В через экспериментальные точки оказывается возможным провести восходящую прямую, свидетельствующую о преобладании диффузионного контроля процесса. При

этом параметры аппроксимирующей прямой еще довольно далеки от характеристик безусловного диффузионного контроля (таблица).

Мал тангенс угла наклона зависимости и велик отрезок, отсекаемый на оси ординат. Характеристики процесса при перенапряжении -0,5 В уже близки к диффузионным. Именно перенапряжение (-0,55 В) следует считать нижней границей перенапряжения, дальнейшее значение которого может приводить к заковыванию рыхлого осадка. При этом перенапряжении, согласно видеонаблюдениям, действительно прекращается образование пузырьков водорода на катодной поверхности.

Таблица. Параметры прямых $I=f(1/\sqrt{t})$ при разных перенапряжениях

Перенапряжение, В	функция	Уравнение функции $I=f(1/\sqrt{t})$ $ I =mA; \quad t =c$
-0,6	I = {	$= 7,375 + 24,26 \cdot 1/\sqrt{t}$
-0,55		$= 5,867 + 25,723 \cdot 1/\sqrt{t}$
-0,5		$= 4,058 + 27,653 \cdot 1/\sqrt{t}$
-0,45		$= 6,823 + 24,726 \cdot 1/\sqrt{t}$
-0,4		$= 5,037 + 28,365 \cdot 1/\sqrt{t}$
-0,35		$= 4,698 + 25,871 \cdot 1/\sqrt{t}$
-0,3		$= 3,778 + 29,046 \cdot 1/\sqrt{t}$
-0,25		$= 4,966 + 27,074 \cdot 1/\sqrt{t}$

На практике продолжительность электролиза вплоть до достижения граничного перенапряжения -0,55 В составляет 1,6-1,8 часа. Этот параметр следует уточнить систематическим мониторингом катодного перенапряжения в промышленных условиях. Сокращение продолжительности непрерывной кристаллизации осадка с двух до 1,6-1,8 часа, безусловно, приведет к некоторым трудностям. В частности, несколько повысится доля ручного труда на встряхивание катодных штанг, но следует помнить, что при этом улучшится качество рыхлого осадка. Он будет более однородным, без плотных, трудно размалываемых шишек и сrostков. Помимо этого, продлится жизнь катодных стержней и уменьшится возврат срубленных медных шишек, отправляемых в настоящее время на переплавку.